

УДК 666.762.11:666.762.8

Л.А. АНГОЛЕНКО, Г.Д. СЕМЧЕНКО, докт. техн. наук,
С.В. ТИЩЕНКО, Е.Е. СТАРОЛАТ, НТУ «ХПИ»,
В.Н. СИДОРОВ, канд. техн. наук, УИПА

ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КОРУНДОГРАФИТОВЫХ КАРБИДКРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ ОГНЕУПОРОВ

Представлено результати вивчення зміни уявної щільності, відкритої пористості і межі міцності при стиску після термічної обробки розроблених $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiC} - \text{C}$ -композитів, модифікованих введенням фосфатної добавки і комплексного антиоксиданту ($\text{Al} + \text{Si} + \text{фосфатна добавка}$). Встановлено, що введення фосфатної добавки разом з комплексним антиоксидантом $\text{Al} + \text{Si}$ до складу корундографітового SiC -вмісного вогнетриву на етилсилікатній зв'язці приводить до підвищення їх інгібіруючої дії.

The results of study of green density, open porosity and strength after thermal processing for developed $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiC} - \text{C}$ – composites modified by introduction of phosphate additive and complex antioxidant ($\text{Al} + \text{Si} + \text{phosphate additive}$) has been given. It has been established, that the introduction of phosphate additive together with complex antioxidant $\text{Al} + \text{Si}$ in composition of alumina-graphite SiC -containing refractory on ethylsilicate binder results in increased inhibitor action.

Широкое применение графитсодержащих изделий в металлургической промышленности объясняется рядом их положительных свойств, повышенной шлако- и металлоустойчивостью, высокими теплопроводностью, огнеупорностью и температурой начала деформации под нагрузкой [1 – 3].

Отмечается [4], что к основным параметрам, влияющим на процесс окисления углеродсодержащих материалов, относятся тип окисляющего реагента (O_2 , H_2O , CO_2), температура окисления и время обработки [5]. Окисление протекает через хемосорбцию газообразного реагента, образование и разрушение углеродсодержащего соединения на поверхности изделия, при этом только часть поверхности принимает участие в реакции. Одновременно в процессе службы огнеупоров протекают сложные физико-химические процессы образования жидкой фазы, изменения химического и фазового состава, а также структуры огнеупоров, что существенно влияет на степень выгорания графита [6].

При нагревании от 800 до ~ 1100 °С окисление графита интенсифицируется в условиях отсутствия или низкого содержания жидкой фазы по реакции:



Подвод кислорода к чешуйкам графита происходит путем нормальной и молекулярной диффузии, скорость которой возрастает с повышением температуры, и поверхностной диффузии, скорость которой уменьшается с повышением температуры. Выше 1000 °С также протекает реакция



В интервале температур 1100–1350°С снижается скорость диффузии кислорода воздуха через сужающиеся каналы пор, скорость реакции (2) при повышении температуры падает из-за увеличения количества жидкой фазы и накопления продуктов этой реакции. При дальнейшем повышении температуры происходит изменение свойств жидкой фазы (уменьшение вязкости и поверхностного натяжения) при относительно постоянном ее содержании. Газовыделение при этом приводит к вспучиванию [7, 8].

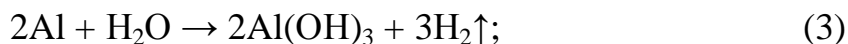
С целью защиты графита от выгорания применяются различные антиокислительные добавки, выбор которых осуществляют с учетом их участия в процессах, снижающих парциальное давление кислорода, но и в приповерх-

ностном фазообразовании, обеспечивающем формирование структуры с повышенными прочностными и коррозионными характеристиками [9, 10].

В данной работе представлены результаты изучения изменения кажущейся плотности, открытой пористости и предела прочности при сжатии после термической обработки разработанных огнеупорных материалов $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiC} - \text{C}$, модифицированных введением фосфатной добавки (далее ФД) и комплексного антиоксиданта ($\text{Al} + \text{Si} + \text{ФД}$).

Составы разработанных $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiC} - \text{C}$ материалов следующие, мас. %: составы №9 и №14, соответственно, Al_2O_3 90 и 75; SiC 5 и 20; графит в обоих случаях 5; антиоксидантная добавка 1–10 (сверх 100 %); этилсиликатное связующее = 10 (сверх 100 %).

Увеличение содержания антиоксиданта $\text{Si} + \text{Al}$ до 5 мас. % вызывает разрыхление структуры в результате протекания реакций:



При этом максимальное разуплотнение материала на основе базового состава №9 наблюдается при введении 5 мас. % ФД, для базового состава №14 при введении ее в количестве 1 мас. % (рис. 1).

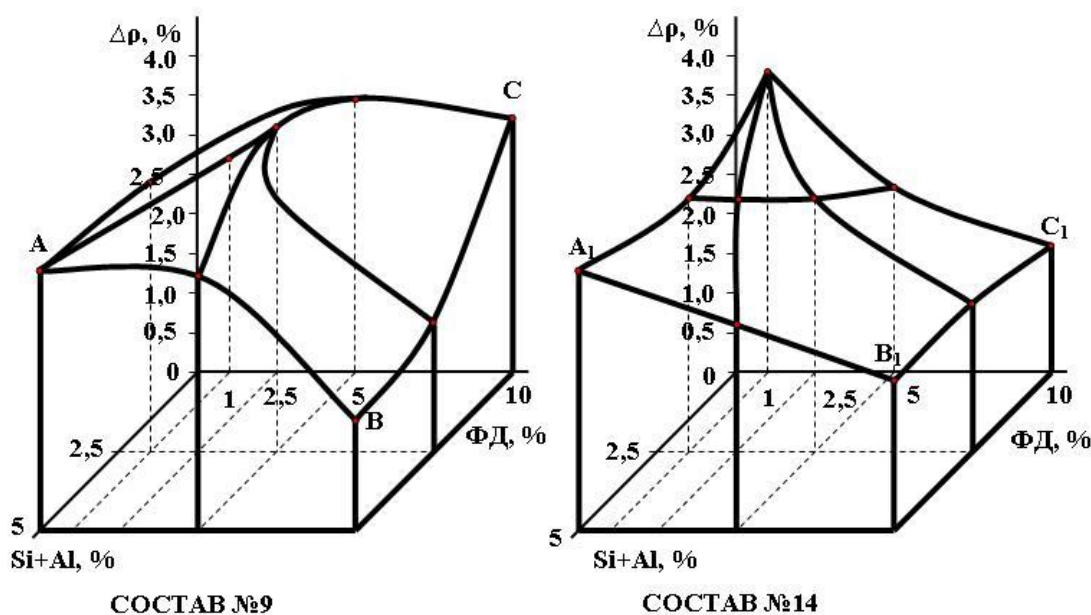


Рис. 1. Зависимость снижения плотности модифицированных корундографитовых карбидкремнийсодержащих материалов от количества ФД и антиоксиданта $\text{Si} + \text{Al}$

После 4-ч изотермической выдержки при 800 °С наиболее плотными являются материалы, содержащие максимальное количество комплексной антиоксидантной добавки – (5 мас. % Si + Al и 10 мас. % ФД), способствующей снижению окисления графита за счет образования большого количества стеклофазы.

Разупрочнение модифицированных комплексной антиоксидантной добавкой корундографитовых SiC-содержащих огнеупоров (рис. 2) носит несколько иной характер по сравнению с зависимостью для кажущейся плотности. Для точек А, В и С сравнение изменения величины изменения $\rho_{\text{каж}}$ и $\sigma_{\text{сж}}$ приведено в таблице. Анализ полученных данных позволяет сделать вывод о том, что плотность и прочность для точек с максимальным содержанием антиоксидантов (т.А – Si + Al; т.В – Si + Al + ФД; т.С – ФД) имеют обратно пропорциональную зависимость: чем больше падение кажущейся плотности, тем меньше падение предела прочности при сжатии и наоборот. То есть установлено, что для более плотных термообработанных Al_2O_3 – SiC – C-материалов характерна меньшая прочность, чем для тех же материалов, но с более низкой кажущейся плотностью, в состав которых введено меньшее количество комплексной антиоксидантной добавки.

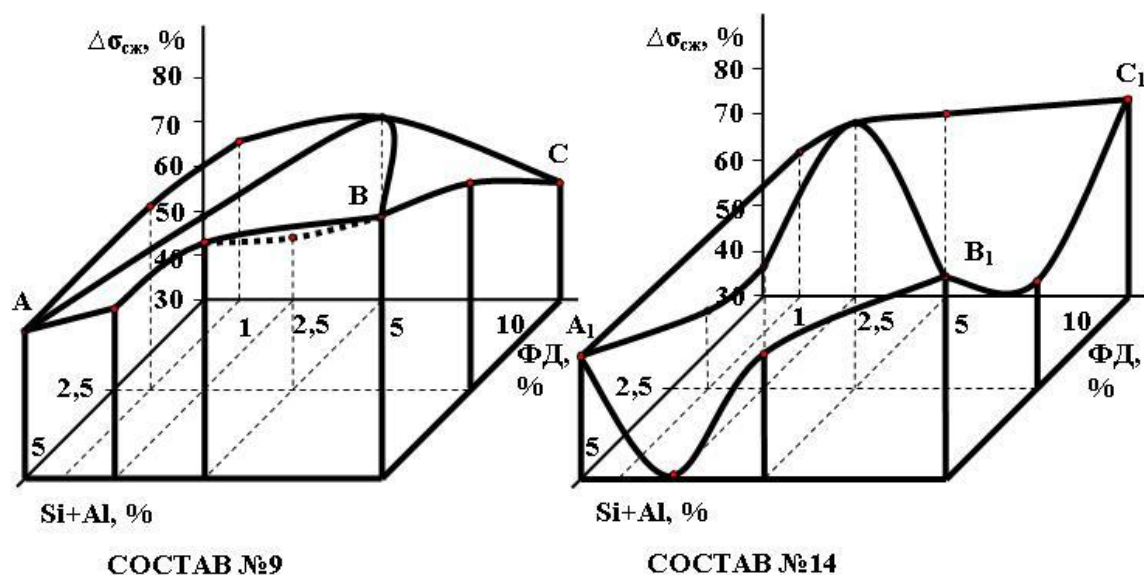


Рис. 2. Разупрочнение модифицированных корундографитовых карбидкремнийсодержащих материалов

Это объясняется следующим: уплотнению способствует образование стеклофазы, которая, являясь нетермостойкой, вызывает хрупкий характер разрушения по границам зерен огнеупорного наполнителя. Поэтому самые

плотные композиты с наибольшим количеством стеклосвязки имеют более низкую механическую прочность.

Таблица

Изменение физико-механических свойств модифицированных корундографитовых материалов

Состав	Точка	Количество антиоксиданта, % (сверх 100%)		Уменьшение плотности $\Delta\rho$, %	Падение прочности, $\sigma_{сж}$, %
		Si + Al	Фосфатная добавка		
9	A	5	–	3,27	63,16
	B	5	10	1,37	89,65
	C	–	10	3,23	56,14
14	A ₁	5	–	3,38	57,12
	B ₁	5	10	1,89	74,74
	C1	–	10	1,61	73,20

Величина ингибирующего коэффициента (I_k), показывающего, во сколько раз потеря массы в исследуемом образце меньше потери массы образца базового состава, растет с увеличением количества ФД, особенно при росте содержания от 5 до 10 мас. %. Зависимость I_k от количества вводимого комплексного антиоксиданта (Si + Al + ФД) имеет несколько иной характер: при введении 2,5 мас. % ФД значение ингибирующего коэффициента незначительно снижается по сравнению с I_k базовых составов, модифицированных только ФД. Далее с увеличением количества ФД от 5 до 10 мас. % величина I_k растет по сравнению с I_k базовых составов (рис. 3).

В результате проведенных исследований установлено, что введение фосфатной добавки в составе комплексного антиоксиданта совместно с Al + Si в корундографитовый SiC-содержащий огнеупор на этилсиликатной связке приводит к повышению их ингибирующего действия, на что указывает увеличение значения ингибирующего коэффициента более чем в 2 раза, а это способствует повышению стойкости к окислению этих материалов. Шлакоустойчивость разработанных материалов обеспечивается при введении антиоксидантов Al + Si в сочетании с ФД, взятой в количестве 5 мас. % [11].

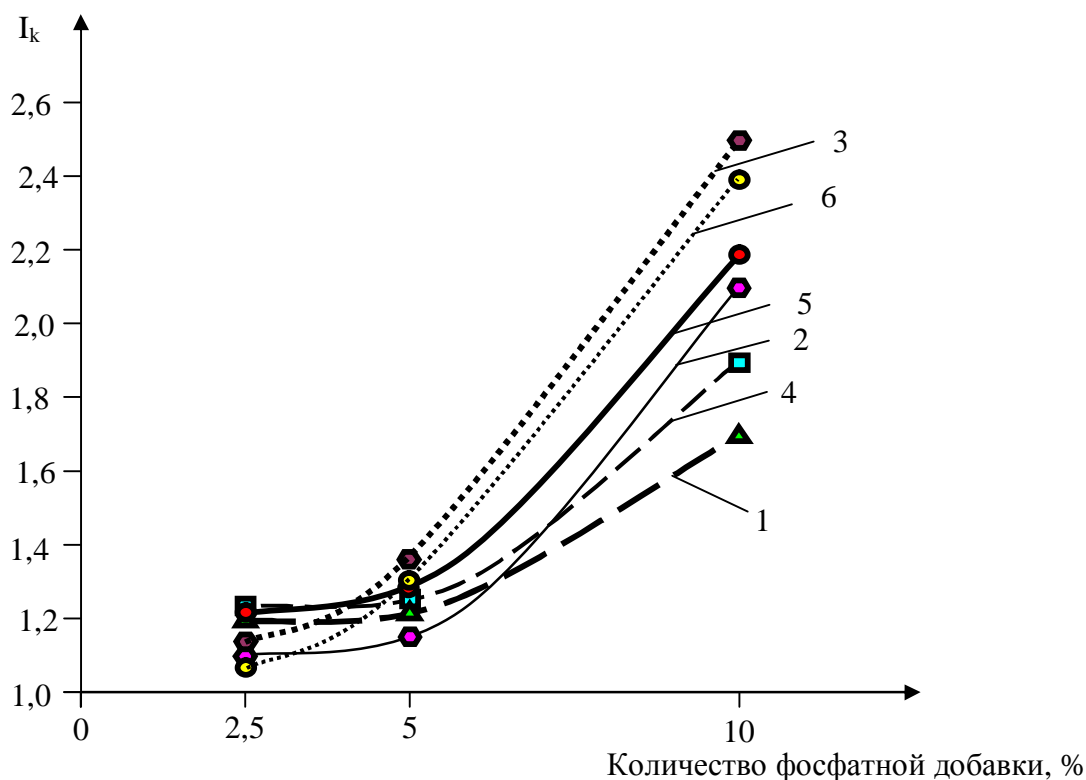


Рис. 3. Зависимость ингибирующего коэффициента от количества фосфатной добавки:

- 1 – базовый состав № 9;
- 2 – базовый состав № 9, модифицированный 2,5 масс. % добавки Al + Si;
- 3 – базовый состав № 9, модифицированный 5 масс. % добавки Al + Si;
- 4 – базовый состав № 14;
- 5 – базовый состав № 14, модифицированный 2,5 масс. % добавки Al + Si;
- 6 – базовый состав № 14, модифицированный 5 мас. % добавки Al + Si

Выводы

Моделирование физико-механических свойств модифицированных корундографитовых SiC-содержащих огнеупоров путем введения и варьирования количества компонентов комплексной антиоксидантной добавки позволяет влиять на процессы, происходящие в материалах при температурном воздействии и вызывающие термическое разрушение, в основе которых лежит возникновение напряжений в изделиях. Так как способность огнеупоров сопротивляться внешнему воздействию связана с механизмом взаимодействия структурных элементов, с их размерами, свойствами, прочностью сцепления, то разупрочнение корундографитовых карбидкремнийсодержащих материалов с использованием комплексного антиоксиданта (Al + Si + ФД) может быть объяснено терморазрушением стекловидного вещества, образующегося в результате взаимодействия компонентов шихты композиции

$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiC} - \text{C}$ и SiO_2 . Количество ФД в составе комплексного антиоксиданта не должно превышать 5 масс. % для обеспечения необходимого эксплуатационного ресурса разработанного материала.

Список литературы: 1. Анголенко Л.А., Семченко Г.Д., Тищенко С.В., Старолат Е.Е., Слюсарев Р.Б. Термомеханические свойства корундографитовых материалов с добавкой карбида кремния // Вестник НТУ "ХПИ". – № 25. – С. 7 – 12. 2. Факторы, влияющие на высокотемпературные свойства огнеупоров $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ -углерод. Liu Minsheng, Ma Aiqiong, Ma Lin (Китай, Xi'an University of Architecture and Technology). Naihuo cailiao = Refractories. – 2002. – 36. – № 3. – С. 148 – 150. 3. Углеродсодержащий огнеупор: Пат. 2151124 Россия, МПК⁷ С 04 В 35/035, 35/443 / Можжерин В.А., Саккулин В.Я., Мигаль В.П., Новиков А.Н., Салагина Г.Н., Аксельрод Л.М., Штерн Е.А.; ОАО «Боровичский комбинат огнеупоров». – № 98118178/03; Заявл. 02.10.1998; Оpubл. 20.06.2000. 4. Федосеев А. С. Окислительное модифицирование поверхности углеродных волокон: возможности и перспективы // Процессы и материалы химической промышленности. Сборник научных трудов. – Вып. 178. – Рос. хим.-технол. ун-т. – М.: Изд-во РХТУ. – 2000. – С. 85 – 93. 5. Влияние содержания углерода на свойства $\text{MgO} - \text{C}$ -огнеупоров // Новости черной металлургии за рубежом. – 2001. – №1. – С.113 – 114. 6. Formation of spinel—carbon composite clinker. Faghihi-Sani Mohammad-Ali, Yamaguchi Akira (Япония, Department of Materials Science and Engineering, Nagoya Institute of Technology. Gokisocho, Showaku, Nagoyashi 466-8555). Nippon seramikku kyokai gakujutsu ronbunshi = J. Ceram. Soc. Jap. – 2001. – 109. – № 1274. – С. 851 – 857. 7. Карасик В.Л., Москаленко В.Г. Кинетика выгорания углерода в графитошамотных изделиях // Огнеупоры. – 1986. – №10. – С.19 – 21. 8. Усатилов И.Ф., Корнев В.В., Гальченко Т.Г. Исследование окисления углеродистых и графитированных блоков // Огнеупоры. – 1975. – № 7. – С. 59 – 64. 9. Способ изготовления антиоксиданта: Пат. 2147565 Россия, МПК⁷ С 04 В 35/035 / Можжерин В.А., Саккулин В.Я., Мигаль В.П., Новиков А.Н., Салагина Г.Н., Александров Б.П., Аксельрод Л.М., Штерн Е.А.; ОАО «Боровичский комбинат огнеупоров». – № 98118179/03; Заявл. 02.10.1998; Оpubл. 20.04.2000. 10. Углеродсодержащий огнеупорный материал: Пат. 2214380 Россия, МПК⁷ С 04 В 35/52, 35/528. ОАО "Челяб. электрод, з-д", Нонишинева Н. П., Ружевская Л. П., Подкопаев С. А., Свиридов А. А., Шеррюбле В. Г. № 2002104335/03; Заявл. 18.02.2002; Оpubл. 20.10.2003. 11. Анголенко Л.А., Семченко Г.Д., Тищенко С.В., Степанюк О.В. Шлакоустойчивость материалов на основе композиции $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiC}-\text{C}$ // Тезисы докл. Междунар. науч.-техн. конф. "Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности". – Харьков: Каравелла. – 2007. – С. 13–14.

Поступила в редколлегию 13.04.08